

LI ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN

AN 1973:137959 CAPLUS

DN 78:137959

TI 2,3,6,7-Tetrahydro-3,7-diimino-1H,5H-benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrole-1,5-diones

IN Hodd, Kenneth Albert

PA National Research Development Corp.

SO Ger. Offen., 22 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	<u>DE 2236629</u>	A1	19730208	<u>DE 1972-2236629</u>	19720726
PRAI	<u>GB 1971-34890</u>	A	19710726		

AB 2,3,6,7-Tetrahydro-3,7-bis(phenylimino)-1H, 5H-benzo[1,02-c:4,5-c']dipyrrole-1,5-dione (I) [39971-72-7] and the polymers II [Z = p-C₆H₄OC₆H₄-p (III), p-C₆H₄CH₂C₆H₄-p, or p- or m-C₆H₄C₆H₄], useful as pigments of good thermal stability, were prepd. Thus, IV and PhNH₂ in Me₂SO were heated under N for 21 hr at 120.deg. with NH₃ evolution to give 37.4% yellow I; I was also prepd. in 50% yield by refluxing 2,5-(NC)2C₆H₂(CO₂Me)2-1,4 and PhNH₂ in MeOH in the presence of MeONa for 66 hr. IV and (p-H₂NC₆H₄)₂O in Me₂SO under N were heated for 18 hr at 145.deg. to give 38% orange-yellow polymeric pigment (III) [39945-61-4] of mol. wt. .sim.1000.

①

Int. Cl.: C07 d, 27/48

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



②

Deutsche Kl.: 12 p, 2

Selbstaneigentum

⑩

Offenlegungsschrift 2 236 629

⑪

Aktenzeichen: P 22 36 629.6

⑫

Anmeldetag: 26. Juli 1972

⑬

Offenlegungstag: 8. Februar 1973

⑭

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum:

26. Juli 1971

⑰

Land:

Großbritannien

⑱

Aktenzeichen:

34890-71

②④

Bezeichnung:

Thermisch stabile Benzobispyrrole

②⑤

Zusatz zu:

—

②⑥

Ausscheidung aus:

—

②⑦

Anmelder:

National Research Development Corp., London

Vertreter gem. § 16 PatG:

Ruch, I., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Patentanwalt, 8000 München

②⑧

Als Erfinder benannt:

Hodd, Kenneth Albert, London

DT 2 236 629

DR. ILSE RUCH
PATENTANWALT
MÜNCHEN 5
REICHENBACHSTR. 51
TEL. 263251

2236629

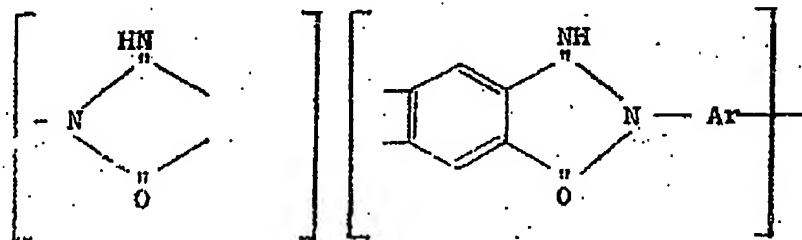
A/19 205
R/P

National Research Development Corporation,
London, Großbritannien

Thermisch stabile Benzobispyrrole

Die Erfindung betrifft Benzobispyrrole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung u.a. als Pigmente. Auf vielen Gebieten der Technik, beispielsweise für die Färbung von Plastiks in Masse und für Hochtemperaturanstrichfarben, sind Pigmente von hoher Wärmefestigkeit erforderlich.

Polymere Benzobispyrrole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel

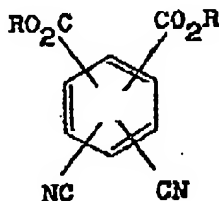


209886/1319

- 2 -

2236629

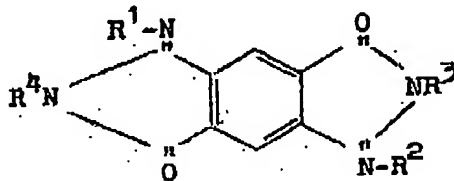
in der Ar eine aromatische Gruppe ist, sind in der bekanntgemachten französischen Anmeldung Nr. 2001022 beschrieben und können hergestellt werden, indem man Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R eine niedrigmolekulare Alkylgruppe ist, mit aromatischen Diaminen umgesetzt und das Produkt auf über 100°C erhitzt.

Es wurde nun eine Klasse von monomeren und polymeren Benzobispyrrolen, die hohe Wärmefestigkeit haben und als Pigmente oder als Zwischenverbindungen für die Herstellung von Pigmenten verwendet werden können, gefunden.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel



I

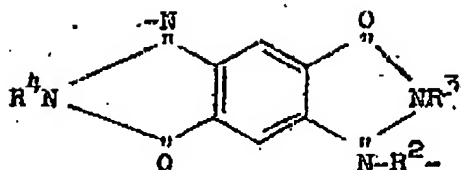
oder Verbindungen mit wiederkehrenden Einheiten der Formel

BAD ORIGINAL

209886/1319

- 3 -

2236629

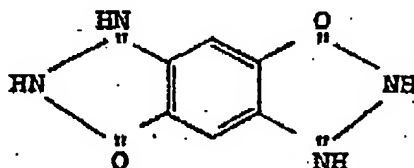


II

in der jeder der Reste R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sein können, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist, R^1 und R^2 in der Formel I, die gleich oder verschieden sein können, eine einwertige aromatische carbocyclische oder heterocyclische Gruppe oder ein Wasserstoffatom ist und R^2 in der Formel II eine zweiwertige aromatische carbocyclische oder heterocyclische Gruppe ist.

In diesen Verbindungen stehen die Ketogruppen in den beiden Ringen in trans-Stellung zueinander, bezogen auf den zentralen Benzolring.

Die Verbindungen sind 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon)- (trans-diiminopyromellitsäurediimid) der Formel III



III

und ihrer N-substituierten Derivate.

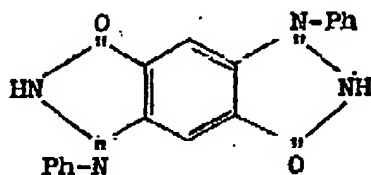
In den monomeren Verbindungen der allgemeinen Formel I

209886/1319

- 4 -

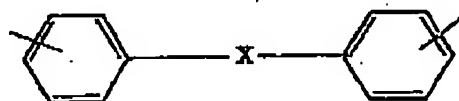
2236629

können R^1 und R^2 aromatische Kohlenwasserstoffgruppen sein; spezielle Beispiele für geeignete Gruppen sind Phenyl, Naphthyl, Pyridyl und ihre Substitutionsderivate, beispielsweise 1,3'-Benzobis-(phenyliminopyrrolenon) der Formel



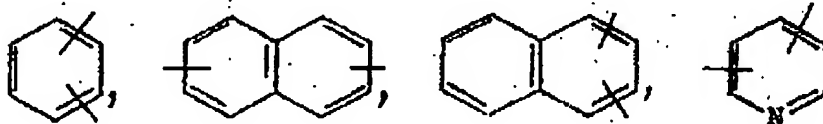
IV

In den polymeren (und copolymeren) Verbindungen mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel II haben Beispiele für geeignete Gruppen R^2 die Formel



(insbesondere das 4,4'-Isomer)

in der X ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe, die ggfs. beispielsweise mit zwei Methylgruppen, substituiert sein kann, oder die Formel



Jede dieser Gruppen R^1 und R^2 kann substituiert sein.

209886/1319

BAD ORIGINAL

- 5 -

2236629

In den Verbindungen gemäß der Erfindung sind R^3 und R^4 , die gewöhnlich gleich sind, vorzugsweise Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppen, oder, insbesondere, Wasserstoffatome.

Gegenstand der Erfindung sind auch die beiden Hauptverfahren, nach denen die Verbindungen gemäß der Erfindung hergestellt werden können.

Das erste dieser Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß der Erfindung, in denen nicht alle Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoffatome sind, besteht in der Umsetzung einer neuen Zwischenverbindung, 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon der Formel III mit einem entsprechenden aromatischen Monoamin der Formel R^1NH_2 oder einem Gemisch von Aminen der Formel R^1NH_2 und R^2NH_2 , wenn monomere Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt werden, oder mit einem entsprechenden aromatischen Diamin der allgemeinen Formel $H_2N^2NH_2$ oder einem Gemisch davon, wenn polymere Verbindungen (d.h. Verbindungen mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel II) hergestellt werden sollen. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem inerten polaren Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxyd oder einem Alkanol, beispielsweise Methanol, bis die Entwicklung von Ammoniak aufhört. Das Reaktionsgemisch wird vorzugsweise, wenn die Umsetzung in Alkanolen durchgeführt wird, zum Siedepunkt erhitzt und, wenn höher siedende polare Lösungsmittel verwendet werden, auf Temperaturen über 100°C, beispielsweise 120 bis 150°C, erhitzt. Vorteilhafterweise wird die Umsetzung in Gegenwart von trockenem Stickstoff durchgeführt, um das Reaktionsgemisch durchzuführen und eine Oxydation der Reaktionsteilnehmer zu unterbinden. Wenn Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt werden, wird gewöhnlich ein Molverhältnis Amin zu 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon) von 1:1 angewandt, wenn einer der Reste

209886/1319

- 6 -

2236629

R^1 und R^2 in dem Produkt ein Wasserstoff ist, und gewöhnlich wenigstens 2:1, wenn keiner der Reste R^1 oder R^2 ein Wasserstoffatom ist. Wenn Verbindungen mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel II hergestellt werden, liegt das Molverhältnis von Amin zu 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon) gewöhnlich bei etwa 1:1. Bei der Umsetzung werden Verbindungen der allgemeinen Formel I oder Verbindungen mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel II, in der R^3 und R^4 Wasserstoffatome sind, erzeugt. Die Überführung dieser Verbindungen in solche, in denen wenigstens einer der Reste R^3 und R^4 eine Alkyl- oder Arylgruppe ist, kann nach bekannten Methoden für die N-Alkylierung oder N-Arylierung von Isoindolinon, beispielsweise mit Alkyl- oder Arylhalogeniden, erfolgen.

Die neue Zwischenverbindung der Formel III, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, kann hergestellt werden, indem man Ammoniak mit einem Diester von 2,5-Dicyanoterephthalsäure (vorzugsweise einem Dialkylester, beispielsweise dem Dimethylester) umsetzt. Diese Umsetzungen erfolgen vorzugsweise in einem wasserfreien inerten polaren Lösungsmittel, wie einem Alkanol, beispielsweise Methanol. Die Umsetzung, die vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise -40°C bis 25°C durchgeführt wird, kann in der Weise durchgeführt werden, daß man der Lösung flüssiges Ammoniak zusetzt. Die Herstellung von Dimethyl-2,5-dicyanoterephthalat ist in J.Org.Chem. 1959, 24, Seiten 26 bis 28 beschrieben.

Bei dem zweiten der oben erwähnten Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß der Erfindung wird direkt von dem Diester von 2,5-Dicyanoterephthalsäure (vorzugsweise dem Dialkylester, beispielsweise dem Dimethylester) ausgegangen, ohne daß eine Zwischenverbindung der Formel III verwendet

209886/1319

BAD ORIGINAL

- 7 -

2236629

werden muß. Das Terephthalat wird mit dem Amin der Formel R^1NH_2 oder einem Gemisch von Aminen der Formel R^1NH_2 und R^2NH_2 oder einem aromatischen Diamin der Formel $H_2NR^2NH_2$ ausgegangen, so daß ein Gemisch von Produkten, von dem die Verbindung der Formel I oder eine Verbindung mit wiederkehrenden Einheiten der Formel II, in der R^3 und R^4 Wasserstoffatome sind, isoliert werden können. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem inerten polaren Lösungsmittel, beispielsweise einem Alkanol, wie Methanol, und insbesondere in einem wasserfreien Lösungsmittel in Gegenwart einer starken Base, beispielsweise eines Alkali-alkoxyds, wie Natriummethoxyd, wenn R^1 und R^2 keine Wasserstoffatome sind. Die Umsetzung wird mit Vorteil bei unter 100°C, beispielsweise beim Siedepunkt von Methanol oder Äthanol, durchgeführt. Das Molverhältnis von insgesamt eingesetztem Monoamin der Formel R^1NH_2 und R^2NH_2 , falls anwesend, zu Diester ist gewöhnlich wenigstens 2:1, und das Molverhältnis von Diamin der Formel $H_2NR^2NH_2$ zu Diester beträgt gewöhnlich etwa 1:1.

In den polymeren Verbindungen mit wiederkehrenden Einheiten der Formel II werden die wesentliche Struktur der Verbindung oder ihre thermische Stabilität oder Eignung als Pigment nicht wesentlich von der besonderen Art der Endgruppen beeinflusst. Die Art der Endgruppen hängt von dem Verfahren der Herstellung der Verbindung und den Mengenverhältnissen der Reaktionsteilnehmer ab. Wenn beispielsweise das Polymer durch Umsetzen des aromatischen Diamins der Formel $H_2NR^2NH_2$ mit dem 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon) hergestellt wird, so sind die Endgruppen H- und $-NH_2$ (bei Äquimolaren Mengen an Reagentien), H_2NR^2 - und $-NH_2$ (bei einem Überschuß an Amin) und H- und $-H$ (bei Verwendung eines Unterschusses an Amin). Wenn das Polymer durch Umsetzen des aromatischen Diamins der Formel $H_2NR^2NH_2$ mit

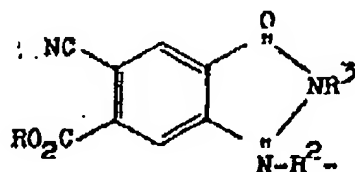
209886/1319

BAD ORIGINAL

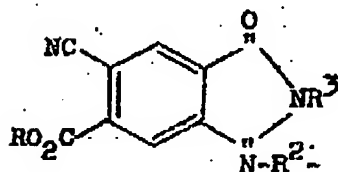
- 8 -

2236629

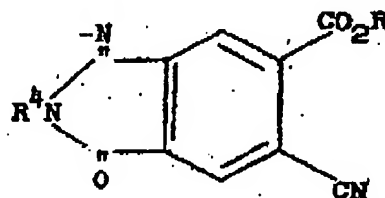
einem Diester von 2,5-Dicyanoterephthalsäure hergestellt wird, sind die Endgruppen H_2NR^2 - und $-NH_2$ (bei einem Überschuß an Amin)

und $-NH_2$

(bei Äquimolaren Mengen an den Reagentien), und



und



(bei einem Unterschluß an Amin), worin CO_2R eine Estergruppe ist.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung werden erforderlichenfalls nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Kristallisation und Chromatographie, isoliert und gereinigt. Die Verbindungen gemäß der Erfindung lösen sich in polaren Lösungsmitteln, beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxyd, und viele von ihnen sind außerdem löslich in Alkanolen, beispielsweise Methanol.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung haben hohe Wärmefestigkeit und sind, abgesehen von dem 1,3'-Benzobis-(imino-pyrrolonon) der Formel III intensiv gefärbt und können als

209886/1319

BAD ORIGINAL

- 9 -

2236629

Pigmente in Überzugsmassen, beispielsweise Anstrichfarben, insbesondere solchen, die bei hohen Temperaturen verwendet werden sollen, wie Polyimid, Polyimid/Amid und Polyimid/Ester-Anstrichfarben, verwendet werden. Sie können auch zur Einfärbung von Plastiks in Masse verwendet werden, wobei sie bei den Verarbeitungstemperaturen der geschmolzenen Polymeren, beispielsweise den beim Vermischen und Extrudieren angewandten Temperaturen, beständig sind. Beispiele für Plastiks, die mit den Verbindungen gemäß der Erfindung pigmentiert werden können, sind Polyamide, Polycarbonate, Polyphenylenoxyde und Polysulfone. Die mit den Pigmenten gemäß der Erfindung gefärbten Überzugsmassen und Plastiks gehören ebenfalls zum Gegenstand der Erfindung.

Die Herstellung von Verbindungen gemäß der Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Beispiel 12 veranschaulicht die Herstellung von 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon) der Formel III, die in den Beispielen 1, 2, 4 bis 6 und 9 bis 11 als Ausgangsmaterial verwendet wird.

Beispiel 1

0,70 mMol 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon), hergestellt wie in Beispiel 12, und 1,61 mMol frisch destilliertes Anilin werden in 0,14 Mol frisch destilliertem Dimethylsulfoxyd gelöst. Die Lösung wird gerührt, und trockener Stickstoff wird durch die Lösung geführt, während die Temperatur langsam auf 120°C erhöht und 21 Stunden bei diesem Wert gehalten wird. Das während der Umsetzung entwickelte Ammoniak wird in Borsäure aufgefangen und gegen 0,1n Salzsäure bestimmt.

Die Reaktionslösung wird gekühlt, und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wird abfiltriert. Das Filtrat hat eine gelbe Farbe, und durch Zusatz von Benzol im Überschuss wird das gewünschte leuchtend gelbe Produkt erhalten.

209886/1319

BAD ORIGINAL

- 10 -

2236629

Dieses Produkt wird abfiltriert, mit Dimethylsulfoxyd und mit Methanol gewaschen, mit Methanol und mit Benzol extrahiert und im Vakuumofen getrocknet. Die Ausbeute an 1,3'-Diphenylbenzobis-(iminopyrrolenon) beträgt 0,26 mmol (37,4%), die Ausbeute an Ammoniak 39,7% und diejenige an rückgewonnenem Ausgangsmaterial etwa 55%. γ_{\max} 3300, 735 ($>N-H$); 2790 ($>C-H$ (aromatisch)); 1730 ($>C=O$); 1670 ($>C=N-$); 1340 ($>C-N<$ (Pyrrol)) cm^{-1} .

Analyse für $C_{22}H_{14}N_4O_2$

Berechnet: C 72,1%

H 3,82%

N 15,2%

Gefunden: C 69,0%

H 3,95%

N 14,1%

Beispiel 2

0,70 mmol 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon), hergestellt wie in Beispiel 12 beschrieben und 0,75 mmol 4,4'-Diaminodiphenyläther werden in 0,19 Mol frisch destilliertem Dimethylsulfoxyd gelöst. Die Temperatur der Lösung wird langsam auf 145°C erhöht, und die Lösung wird bewegt, indem man Stickstoff durchleitet.

Nach 18 Stunden bei 145°C wird das Heizen abgebrochen und die Lösung auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. Eine geringe Menge rot-braunes Material (hochmolekulares Polymer) scheidet sich ab und wird abfiltriert. Das orange-gelbe Filtrat wird mit Wasser im Überschuß verdünnt, wobei ein orange-gelber Feststoff ausfällt. Dieser Feststoff wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen, mit Äthylmethylketon extrahiert und 4 Stunden im Vakuum bei 110°C getrocknet, wobei ein orange-gelber Feststoff mit wiederkehrenden Einheiten der Formel II (Ausbeute etwa 83%) erhalten wird: γ_{\max} 3510 ($>N-H$); 1735 ($>C=O$);

BAD ORIGINAL

209886/1319

- 11 -

2236629

1500 (Phenyl); 1215 (Äther) cm^{-1} .Analyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$

Berechnet:	C 69,5%	H 3,17%	N 14,7%
Gefunden:	C 66,8%	H 3,76%	N 13,6%

Molekulargewicht etwa 1000, gemessen durch Dampfdruck-osmometrie in Dimethylformamid.

Das rot-braune unlösliche Produkt hat ein ähnliches IR-Spektrum.

Beispiel 3

0,82 mmol Dimethyl-2,5-dicyano-tarephthalat (hergestellt wie in J.Org.Chem. 1959, 24, Seite 28, beschrieben) und 0,012 Mol frisch destilliertes Anilin werden in 0,5 Mol absolutem Methanol gelöst, und der Lösung werden 0,35 mmol Natriummethoxyd als Katalysator zugesetzt. Die Lösung wird zum Siedepunkt des Methanols (65°C) erhitzt und 66 Stunden unter stetigem kräftigen Rühren am Rückfluß gehalten. Während des Erhitzens entwickelt sich Ammoniak.

Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch auf -10°C gekühlt, wobei sich ein leuchtend gelber Feststoff abscheidet. Dieser Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen, mit Benzol und Äthylmethylketon extrahiert und in einem Vakuumofen getrocknet. Man erhält 1,3'-Diphenylbenzobis-(iminopyrrolenon) (0,41 mmol, Ausbeute 50%), kein Schmelzpunkt unter 300°C

ν_{max} 3250, 3130, 900 ($>\text{N}-\text{H}$); 1730 ($>\text{C}=\text{O}$); 1680 ($>\text{C}=\text{N}$); 1370 [$\geq\text{C}-\text{N}<(\text{Pyrrol})$] cm^{-1}

Analyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$

Berechnet:	C 72,1%	H 3,82%	N 15,2%
Gefunden:	C 70,8%	H 3,54%	N 15,4%

209886/1319

BAD ORIGINAL

- 12 -

2236629

Beispiel 4

0,93 mmol 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon), hergestellt wie in Beispiel 12 beschrieben, und 1,01 mmol 4,4'-Diaminodiphenylmethan werden in 0,35 Mol frisch destilliertem Dimethylsulfoxyd gelöst. Die Temperatur der Lösung wird langsam auf 140°C erhöht und 48 Stunden auf diesem Wert gehalten. Während dieser Zeit wird Stickstoff durch die Lösung geleitet, um sie in Bewegung zu halten. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und mit Wasser im Überschuß verdünnt, wobei ein gelbes Produkt ausfällt, das abfiltriert, mit Aceton gewaschen, mit Äthylmethyleketon extrahiert und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält ein Polymer von niedrigem Molekulargewicht mit wiederkehrenden Einheiten der Formel II (Ausbeute etwa 80%).

γ_{\max} 3450 ($>N-H$); 2950 ($>CH_2$); 1740 ($>C=O$); 1670 ($>C=N$); 1510 (Phenyl) cm^{-1} .

Beispiel 5

0,06 Mol Anilin und 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon), hergestellt wie in Beispiel 12 beschrieben, werden in 50 ml Methanol gelöst, und die Lösung wird 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Während der Umsetzung wird fast genau die theoretische Menge an Ammoniak, d.h. 0,06 Äquivalente, entwickelt. Durch Zugabe von Wasser zu der gekühlten Reaktionslösung werden nahezu 0,03 Mol 1,3'-Diphenylbenzobis-iminopyrrolenon in der Form leuchtend gelber Kristalle, die mit dem Produkt von Beispiel 1 identisch sind, abgeschieden.

Beispiel 6

0,06 Mol 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon), hergestellt wie in Beispiel 12 beschrieben, und 0,06 Mol 4,4'-Diaminodiphenyläther werden in 150 ml Dimethylsulfoxyd gelöst, und die Temperatur der Lösung wird innerhalb 2 bis 3 Stunden auf 150°C erhöht und 24 Stunden bei diesem Wert

209886/1319

BAD ORIGINAL

- 13 -

2236629

gehalten. Während der Umsetzung entwickelt sich stetig Ammoniak bis zu etwa der theoretischen Menge (0,12 Äquivalente). Nach Aufhören der Ammoniakentwicklung wird die Lösung gekühlt und mit Wasser verdünnt, wobei sich ein orange-gelber Feststoff (mit wiederkehrenden Einheiten der Formel II), der identisch ist mit dem orange-gelben Produkt von Beispiel 2, abscheidet.

Beispiel 7

0,03 Mol Dimethyl-2,5-dicyanoterephthalat, hergestellt wie in Beispiel 3 beschrieben, und 0,06 Mol Anilin werden in 150 ml Methanol gelöst, und die Lösung wird 24 Stunden unter Entwicklung von Ammoniak auf Rückflusstemperatur erhitzt. Beim Kühlen der Lösung scheidet sich ein leuchtend gelber Feststoff ab. Dieser Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 0,012 Mol, Ausbeute 40%, 1,3'-Diphenylbenzobis-(iminopyrrolenon), das identisch ist mit dem Produkt von Beispiel 1.

Beispiel 8

In der in Beispiel 7 beschriebenen Weise wird 1 Mol Dimethyl-2,5-dicyano-terephthalat mit 1 Mol 4,4'-Diaminodiphenyläther zu einem orange-gelben Polymer mit wiederkehrenden Einheiten der Formel II in einer Ausbeute von 50% umgesetzt.

Beispiele 9 bis 11

In der in Beispiel 6 beschriebenen Weise wird 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon) mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan zu einem orange-gelben Polymer in 80%-iger Ausbeute, mit p-Phenylendiamin unter Bildung eines rot-braunen Polymer in 84%-iger Ausbeute und mit m-Phenylendiamin unter Bildung eines rot-braunen Polymer in 92%-iger Ausbeute umgesetzt. Die Polymeren haben in jedem Fall wiederkehrende Einheiten der Formel II.

209886/1319

- 14 -

2236629

Wärmefestigkeit

Mit den polymeren Produkten der Beispiele 6 und 8 bis 11 wurde ein Wärmefestigkeitstest durchgeführt. Das Polymer wurde in Luft mit einer Geschwindigkeit von 4°C/min erhitzt, und diejenige Temperatur, bei der der Gewichtsverlust 10% betrug, wurde bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Je höher die Temperatur für den 10%-igen Gewichtsverlust ist, desto wärme- und farbstabiler ist das Polymer.

T a b e l l e I

Beispiel	6	8	9	10	11
Temperatur für 10% Gewichtsverlust, °C	440	420	435	465	400

Beispiel 12

0,82 mmol Dimethyl-2,5-dicyano-terephthalat werden in 1,2 Mol absolutem Methanol gelöst, und die Lösung wird auf -40°C gekühlt. Der gekühlten Lösung werden unter Rühren 2,0 Mol flüssiges Ammoniak zugesetzt, und die Lösung wird innerhalb 48 Stunden auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen.

Der cremefarbene Niederschlag, der sich während der Umsetzung gebildet hat, wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,72 mmol, Ausbeute 90%, 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon),

T_{\max} 330, 735 (N - H); 2790 [C - H (aromatisch)]; 1730 (C = O); 1670 (C = N -); 1340 [C - N (Pyrrol)] cm^{-1}

Analyse für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$

Berechnet:	C 56,1%	H 2,80%	N 26,2%
Gefunden:	C 55,6%	H 2,91%	N 23,8%

Die thermische Differentialanalyse des Produktes bis zu

209886/1319

- 15 -

2236629

450°C in einem verschlossenen Schmelztiegel ergab nur eine stark endotherme Änderung bei 438°C, die auf Schmelzen zurückzuführen sein kann.

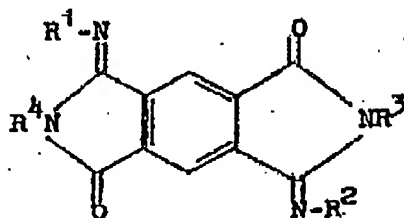
209886/1319

- 16 -

2236629

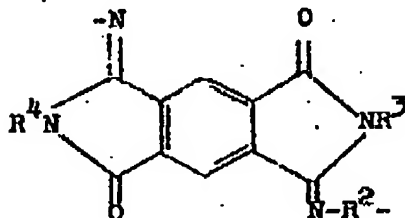
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Benzobispyrrol, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der allgemeinen Formel



I

ist oder wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel



II

in der jeder der Reste R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sein können, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist; in der Formel I jeder der Reste R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, eine einwertige aromatische carboxyclische oder heterocyclische Gruppe oder ein Wasserstoffatom ist und in der Formel II R^2 eine zweiwertige aromatische carboxyclische oder heterocyclische Gruppe ist.

209886/1319

BAD ORIGINAL

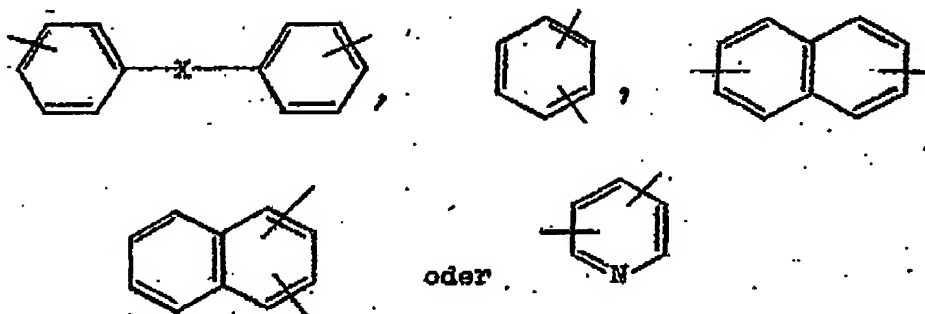
- 17 -

2236629

2. Benzobispyrrol gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jeder der Reste R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sein können, eine Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist.

3. Benzobispyrrol gemäß Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß jeder der Reste R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, ein Benzol-, Naphthalin- oder Pyridinringkern ist.

4. Benzobispyrrol gemäß Anspruch 1 oder 2 mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel II, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 eine Gruppe der Formel



in der X ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe oder substituierte Methylengruppe ist, ist.

5. Benzobispyrrol gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 eine Oxydi-(4-phenyl)-gruppe, eine Methylendi-(4-phenyl)-gruppe oder eine m- oder p-Phenylgruppe ist.

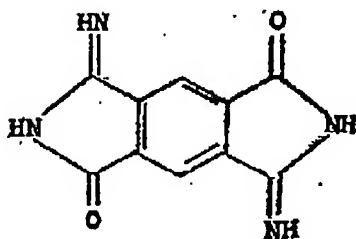
6. Benzobispyrrol, dadurch gekennzeichnet, daß

209886/1319

- 18 -

2236629

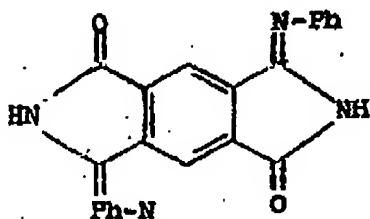
es ein 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon) der Formel



III

ist.

7. Benzobispyrrol, dadurch gekennzeichnet, daß es ein 1,3'-Benzobis-(phenyliminopyrrolenon) der Formel



IV

ist.

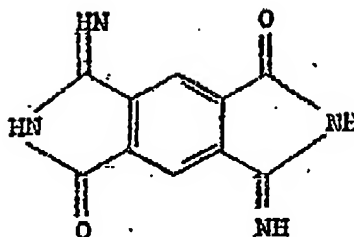
8) Verfahren zur Herstellung eines Benzobispyrrols, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenon) der Formel

BAD ORIGINAL

209886/1319

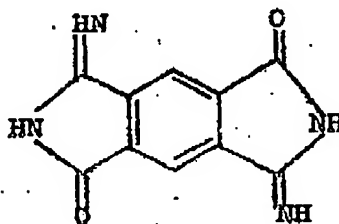
- 19 -

2236629



mit einem Amin der Formel R^1NH_2 oder einem Gemisch von Aminen der Formel R^1NH_2 und R^2NH_2 , in denen jeder der Reste R^1 und R^2 eine einwertige aromatische carbocyclische oder heterocyclische Gruppe ist, zu einer Verbindung der allgemeinen Formel I von Anspruch 1, in der beide Reste R^3 und R^4 Wasserstoffatome sind und R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und einer der Reste R^1 und R^2 auch ein Wasserstoffatom sein kann, umgesetzt.

9. Verfahren zur Herstellung eines Benzobispyrrols, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,3'-Benzobis-(imino-pyrrolenon) der Formel



209886 / 1319

BAD ORIGINAL

- 20 -

2236629

mit wenigstens einem Amin der Formel $H_2NR^2NH_2$, in der R^2 die in den Ansprüchen 1, 4 und 5 angegebenen Bedeutung hat, zu einer Verbindung mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel II von Anspruch 1, in der beide Reste R^3 und R^4 Wasserstoffatome sind, umgesetzt.

10. Verfahren zur Herstellung eines Benzobispyrrols, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Diester von 2,5-Dicyanoterephthalsäure mit einem Amin der Formel R^1NH_2 oder mit einem Gemisch von Aminen der Formel R^1NH_2 und R^2NH_2 , in denen R^1 und R^2 die in den Ansprüchen 1 oder 3 angegebenen Bedeutungen haben, zu einer Verbindung der allgemeinen Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, in der beide Reste R^3 und R^4 Wasserstoffatome sind, umgesetzt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Benzobispyrrols, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Diester von 2,5-Dicyanoterephthalsäure mit wenigstens einem Amin der Formel $H_2NR^2NH_2$, in der R^2 die in einem der Ansprüche 1, 4 und 5 angegebene Bedeutung hat, umgesetzt und die gebildete Verbindung mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel II von Anspruch 1, in der beide Reste R^3 und R^4 Wasserstoffatome sind, isoliert.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I oder die Verbindung mit wiederkehrenden Einheiten der Formel II mit einem Halogenid der Formel R^3X oder einem Gemisch von Halogeniden der Formel R^3X und R^4X , in der X ein Halogenatom ist und jeder der Reste R^3 und R^4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe bedeutet, zu einer Verbindung, in der R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben und einer der

209886/1319

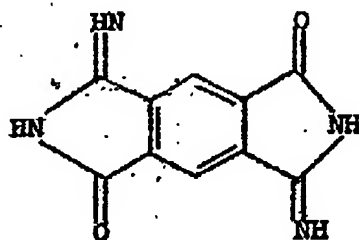
BAD ORIGINAL

- 21 -

2236629

Reste R^3 und R^4 auch ein Wasserstoffatom sein kann,
umsetzt.

13. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche
1 bis 7, mit Ausnahme des 1,3'-Benzobis-(iminopyrrolenons),
der Formel



als Pigment für Plastiks.

209886/1319

RAN ORIGINAL